

29. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   4 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 2 5 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 1 0 8 2 5 2 ]

出      願      人      鐘 淵 化 学 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 21 MAY 2004

WIPO

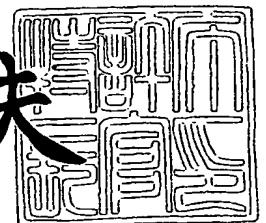
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 7 3 1 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-5005

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/10

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所内

    【氏名】 藤本 豊久

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に 0.6～1.5 個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が 15,000～50,000、 $M_w/M_n$  が 1.6 以下であるオキシアルキレン重合体、(B) 充填剤、及び (C) 硬化触媒を含有し、可塑剤を含有しないことを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体と、充填剤、及び硬化触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物が硬化してなる硬化物の汚染性を改善しつつ、低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を確保する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

反応性ケイ素基を有する重合体は、湿分存在化で架橋硬化する。このうち、例えば、主鎖骨格がポリオキシプロピレンであるものを用いた硬化性組成物は、室温では液状で、硬化によりゴム弾性体となる特徴を有しており、建築用シーラントなどに広く用いられている。

【0003】

硬化性組成物を建築用途に使用する場合の要求物性は様々であるが、その一つとしてシーリング目地周辺への汚染が少ないことが挙げられる。

【0004】

目地周辺への汚染の原因の一つとしてはシーラント中に含まれる可塑剤の染み出しが挙げられるが、可塑剤を除くと硬化物の物性が高モジュラス低伸び化しシーラントとしては品質が劣ったものになるなどの問題があった。また可塑剤を除いた硬化物を低モジュラス化させるためオキシアルキレン重合体 1 分子あたりに

含まれる反応性ケイ素基の平均数を減らした場合には、反応性ケイ素基を全く含さない未官能のオキシアルキレン重合体の割合が増加し、それらが可塑剤と同様、目地周辺を汚染するなどの問題があった。

#### 【0005】

反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって $M_w/M_n$ が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体と充填剤、及び硬化触媒を含有し、可塑剤を含まない硬化性組成物が特許文献1に開示されており、作業性を維持しつつ埃付着性を改善することが記載されている。特許文献2では数平均分子量10,000、 $M_w/M_n=1.2$ で1分子中に反応性ケイ素基を2.4個程度含んでいると考えられるオキシプロピレン重合体と充填剤及び硬化触媒を含有し、可塑剤を含まない硬化性組成物が示されている。

#### 【0006】

【特許文献1】 特開平5-65403号公報

#### 【0007】

【特許文献2】 特開平5-65403号公報（実施例1、実施例2）

#### 【0008】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献に記載された組成物から得られる硬化物の物性は低伸びであり、シーリング剤としては品質が劣るなどの問題があった。

#### 【0009】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定のオキシアルキレン重合体と充填剤、及び硬化触媒を含有し、可塑剤を含まない硬化性組成物によって低汚染、且つ低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を有する硬化物を得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、

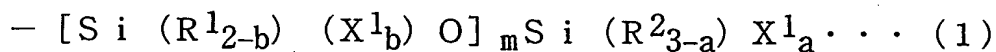
(A) 1分子中に0.6～1.5個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が15,000～50,000、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシアルキレン重合体、(B) 充填剤、(C) 硬化触媒を含有

し、可塑剤を含有しないことを特徴とする硬化性組成物に関する。ここで粉末添加剤の溶解のため等に用いられる少量の液状成分、すなわち、硬化物のモジュラスや伸び特性に寄与しない程度に少量の液状成分に関しては可塑剤として定義しない。

### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

本発明に使用される (A) 1 分子中に 0.6 ~ 1.5 個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が 15,000 ~ 50,000、 $M_w/M_n$  が 1.6 以下であるオキシアルキレン重合体の反応性ケイ素基としては、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式 (1) で表わされる基が挙げられる。



(式中  $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なる炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(R')$ <sub>3</sub>SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$  または  $R^2$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $R'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $X^1$  は水酸基または加水分解性基を示す。 $a$  は 0、1、2 または 3 を、 $b$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示し、 $a + \sum b \geq 2$  を満足するものとする。また  $m$  個の  $-Si(R^1_{2-b})(X^1_b)-O-$  基における  $b$  について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。)

上記  $X^1$  のうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

### 【0011】

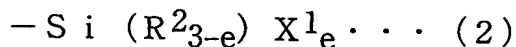
この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は2から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なっているてもよい。

#### 【0012】

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程度でもよい。

#### 【0013】

なお、下記一般式(2)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるため好ましい。



(式中 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}^1$ は前記に同じ。 $e$ は2または3を示す。)

また、上記一般式(1)または(2)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $\text{R}'$ がメチル基やフェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}'$ としてはメチル基が特に好ましい。

#### 【0014】

本発明に使用される(A)成分のオキシアルキレン重合体の主鎖構造としては、 $-\text{R}-\text{O}-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 $\text{R}$ は炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

#### 【0015】

$\text{R}$ の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 $\text{R}$ としては特に $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ が好ましい。

#### 【0016】

(A)成分のオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

#### 【0017】

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0018】

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\alpha$ -ブチレンオキサイド、 $\beta$ -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

#### 【0019】

触媒としてはKOH、NaOH、CsOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が、生成物のMw/Mnが小さく低粘度となるため作業性確保の点で好ましいがそれ以外のものであってもよい。

#### 【0020】

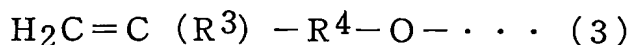
この他、オキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、水酸基末端オキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等の

存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 等による鎖延長等によっても得ることができる。

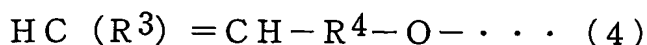
### 【0021】

本発明の(A)成分であるオキシアルキレン重合体の製造法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。特に、

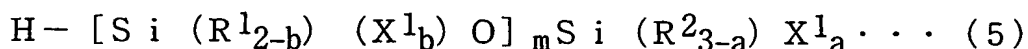
1分子中に一般式(3)：



または一般式(4)：



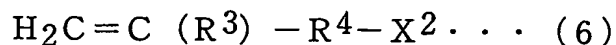
(式中 $\text{R}^3$ は水素または炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^4$ は炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を末端に有するオキシアルキレン重合体と、一般式(5)：



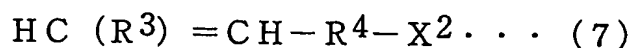
(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}^1$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は前記に同じ。)で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、V I I I族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

### 【0022】

末端に一般式(3)または(4)で示される不飽和基を有するオキシアルキレン重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端オキシアルキレン重合体に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法等が挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、オキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-\text{OM}$ ( $M$ は $\text{Na}$ または $\text{K}$ 等)を生成した後、一般式(6)：



または一般式(7)：



(式中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は前記に同じ。 $\text{X}^2$ はハロゲン原子)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。



## 【0023】

一般式(6)または(7)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 等が挙げられ、特に、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。

## 【0024】

不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基や $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物を用いることもできる。

## 【0025】

VIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Pt金属、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。

## 【0026】

ヒドロシリル化反応は、通常 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の溶剤を用いることができる。

## 【0027】

ヒドロシリル化反応の触媒としては、これ以外にも  $\text{AlCl}_3$  や  $\text{TiCl}_4$  等も使用することができる。

#### 【0028】

ヒドロシリル化反応の反応促進には、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平8-283339）や硫黄添加などの方法を用いることができる。

#### 【0029】

さらにヒドロシリル化反応においてオキシアルキレン重合体、反応溶媒等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。

#### 【0030】

オキシアルキレン重合体1分子中の反応性ケイ素基の数は0.6～1.5であることが好ましい。オキシアルキレン重合体1分子中の反応性ケイ素基の数が0.6未満では硬化が不十分となり、1.5を超えるものでは得られる硬化物が高モジュラス低伸びとなるため好ましくない。さらにオキシアルキレン重合体1分子中の反応性ケイ素基の数が0.9～1.5であることが好ましく1.2～1.4であることが硬化性、及びシーラントとしての機械的特性確保の点から特に好ましい。

#### 【0031】

反応性ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところ $^1\text{H}$  NMRスペクトルにより、反応性ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

#### 【0032】

オキシアルキレン重合体の分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が15,000から50,000であることが好ましい。数平均分子量が15,000未満では得られる反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の硬化物が脆くなるため好ましくない。また、50,000を超えるものでは粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が17,000から40,000であることが好ましく、20,000～30,

000であることが機械物性発現上、及び作業性確保の点から特に好ましい。

### 【0033】

オキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ は1.6以下であることが好ましい。1.6を超えるものでは粘度が高くなりすぎ取り扱いが困難となるため好ましくない。1.5以下であることが好ましく、更に1.4以下であることが作業性確保の点から特に好ましい。

### 【0034】

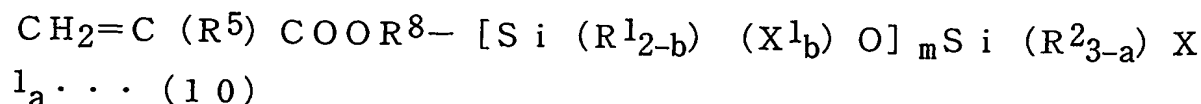
更に(A)成分として反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体の変性体を用いることもできる。代表的な変性体としては、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体存在下に、下記一般式(8)で表される炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーおよび(又は)下記一般式(9)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アクリルエステルモノマーおよび(又は)下記一般式(10)で表される反応性ケイ素基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られるものである。その他(8)、(9)、(10)の重合物を反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体とブレンドしたものも使用することができる。



(式中 $\text{R}^5$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^6$ は炭素数1から8のアルキル基を示す)



(式中 $\text{R}^5$ は前記に同じ。 $\text{R}^7$ は炭素数10以上のアルキル基を示す)



(式中 $\text{R}^5$ は前記に同じ。 $\text{R}^8$ は炭素数1~6の2価のアルキレン基を示す。 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{X}^1$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$ は前記に同じ。)

前記一般式(8)の $\text{R}^6$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基を挙げることができる。なお一般式(8)で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

## 【0035】

前記一般式(9)の $R^7$ としては、例えばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などの炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式(9)で示されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

## 【0036】

前記一般式(10)の $R^8$ としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などの炭素数1~6、好ましくは1~4を挙げることができる。 $R^8$ と結合する反応性ケイ素基としては、例えばトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等を挙げることができる。なお一般式(10)で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

## 【0037】

この重合には式(8)、(9)、(10)以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基、を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等のモノマーが挙げられる。この場合、重合した式(8)、(9)、(10)のモノマーの合計が重合したモノマー全体の50%以上、特に70重量%以上であることが好ましい。

## 【0038】

本発明における(B)充填剤としては、特定の充填剤には限定されない。その具体例としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機

ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華および水添ヒマシ油、PVC、ポリオレフィンのような有機フィラーなどの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤、シラスバルン、ガラスバルン、サランバルン、フェノールバルン等の無機質バルン、有機質バルンが例示され、これらの1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。充填剤は（A）成分100重量部に対して1～200重量部、特に5～200重量部用いることが好ましい。

### 【0039】

本発明における（C）硬化触媒としては硬化性樹脂組成物中の反応により架橋可能な反応性ケイ素基を分子内に有している硬化性オキシアルキレン重合体（A）の反応性基の反応を促進可能な硬化触媒であれば良い。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン類エステル類；ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫などの有機錫化合物；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロプトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの公知のシラン縮合触媒が例示され、これらの1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。硬化触媒の使用量は（A）成分100重量部に対して0.1～20重量部程度が好ましく1～10重量部程度が更に好ましい。

## 【0040】

本発明において、粉末添加剤の溶解のため等に用いられる少量の液状成分に関しては可塑剤として定義しない。

## 【0041】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて接着性付与剤や溶剤、その他の添加剤等を添加することができる。

## 【0042】

接着性付与剤の例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシルエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(N-カルボキシルメチルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；アミノ基含有シラン類と各種ケトンとの脱水縮合により得られるケチミン化シラン類等が挙げられる。これら接着性付与剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0043】

溶剤には、炭化水素類、酢酸エステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類のごとき非反応性のものが挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。

## 【0044】

その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。さらに、必要に応じて接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、滑剤、顔料、発泡剤等の添加剤も適宜添加することが可能である。

## 【0045】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分を含有する本発明の硬化性組成物の製造法は特に限定されず、例えば (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて混練りする方法、溶剤を用いて各成分を溶解させ混合する等の通常の方法が採用されうる。またこの組成物は 1 成分型あるいは 2 成分型いずれの組成物とすることも可能である。

## 【0046】

## 【実施例】

## (実施例 1)

(A) 成分として分子内に平均 1.3 個の反応性シリル基を有し、GPC におけるポリスチレン換算での数平均分子量が 30,000 のポリオキシプロピレン重合体 120 重量部、充填剤として炭酸カルシウム 120 重量部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート 2 重量部、及び酸化チタン 20 重量部、ポリアミドワックス 10 重量部、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部を十分に混練して硬化性組成物を作成し、その硬化性組成物を用いて①厚さ 3 mm のシートを作製し、23℃湿度 60% で 3 日間養生により硬化させ、更に 50℃オーブンで 4 日間養生し、室温に戻した後、JIS 3 号ダンベルを打ち抜き、引張り速度 200 mm/min における 100% 伸張時応力 (M100)、及び破断時伸びをオートグラフで測定 ②天然大理石に接した目地を作成し、シーリング材目地からの液状成分の染み出し幅を測定 ③厚さ 3 mm のシートを作製し、23℃湿度 60% で 1 日養生後、表面にアクリルエマルジョン系塗料を塗布し更に 23℃湿度 60% で 1 日養生後、屋外に暴露し塗料表面への埃付着性を評価した。結果を表 1 に示す。

## 【0047】

## (実施例2)

(A) 成分として分子内に平均1.3個の反応性シリル基を有し、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が20,000のポリオキシプロピレン重合体120重量部を用いることを除いては(実施例1)と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0048】

## (比較例1)

(A) 成分として分子内に平均1.5個の反応性シリル基を有し、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が20,000のポリオキシプロピレン重合体100重量部を用いること、および可塑剤として数平均分子量3,000のポリオキシプロピレングリコール55重量部を用いることを除いては(実施例1)と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0049】

## (比較例2)

(A) 成分として分子内に平均1.3個の反応性シリル基を有し、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が12,000のポリオキシプロピレン重合体120重量部を用いることを除いては(実施例1)と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0050】

## (比較例3)

(A) 成分として分子内に平均1.6個の反応性シリル基を有し、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が20,000のポリオキシプロピレン重合体120重量部を用いることを除いては(実施例1)と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0051】



【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
M100 (MPa)	0.40	0.42	0.36	0.50	0.55
破断時伸び (%)	880	750	810	470	580
2ヶ月後天然大理石への 染み出し幅 (mm)	<1	<1	5	1	<1
6ヶ月後塗料表面への 埃付着性	○△	○△	△×	○△	○
総合評価	○	○	×	×	×

## 【0052】

表1から (A) 1分子中に0.6～1.5個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が15,000～50,000、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシアルキレン重合体 (B) 充填剤、及び (C) 硬化触媒を含有し、可塑剤を含有しないことを特徴とする硬化性組成物によって、低汚染及び良好な機械的特性を有する硬化物を得られることが分かる。

## 【0053】

## 【発明の効果】

(A) 1分子中に0.6～1.5個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が15,000～50,000、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシアルキレン重合体 (B) 充填剤、及び (C) 硬化触媒を含有し、可塑剤を含有しないことを特徴とする硬化性組成物によって、低汚染及び良好な機械的特性を有する硬化物を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化物の汚染性を改善しつつ、低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を確保した硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 1分子中に0.6～1.5個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であって、数平均分子量が15,000～50,000、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシアルキレン重合体 (B) 充填剤、及び (C) 硬化触媒を含有し、可塑剤を含有しないことを特徴とする硬化性組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 8 2 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
新規登録  
大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
鐘淵化学工業株式会社